

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) N° de publication :
 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 753 445

(21) N° d'enregistrement national : 96 11269

(51) Int Cl^e : C 07 C 57/07

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.09.96.

(71) Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 20.03.98 Bulletin 98/12.

(72) Inventeur(s) : FAUCONET MICHEL, AUGUSTIN FRANCIS et ESCH MARC.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire : CABINET CHAILLOT.

(54) PROCÉDÉ PERFECTIONNÉ DE PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE.

(57) Procédé de purification de l'acide acrylique afin d'en éliminer les impuretés du type polymère dans les endroits des colonnes à distiller où elles ont tendance à s'accumuler, en particulier visant à éliminer les impuretés polymériques qui sont formées pendant une étape d'élimination des impuretés aldéhydiques de l'acide acrylique, étape suivant laquelle on conduit une distillation du milieu contenant l'acide acrylique à purifier en ajoutant dans ce milieu au moins un composé aminé de type hydrazine et en purgeant, en pied de colonne de distillation, des composés lourds formés par le ou les composés aminés de type hydrazine avec les impuretés.

Selon l'invention, on conduit la distillation de l'acide acrylique à purifier également en présence d'au moins un composé de la classe des agents de surface non-ioniques et d'au moins un inhibiteur de polymérisation. Comme agents de surface non-ioniques, on peut citer les éthers et acétates de polysaccharides, en particulier les éthers dérivés de la cellulose ou de l'amidon.

PROCÉDÉ PERFECTIONNÉ DE PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

La présente invention porte sur un perfectionnement du procédé classique de purification de l'acide acrylique, et en particulier des étapes visant à 5 obtenir un monomère de très haute pureté, destiné à la fabrication de polymères techniques à très hautes masses moléculaires.

La principale voie de synthèse de l'acide acrylique utilisée industriellement aujourd'hui met en jeu 10 une oxydation catalytique du propylène, générant intermédiairement l'acroléine. Cette réaction produit également des impuretés secondaires, parmi lesquelles des impuretés carbonylées du type aldéhydes, comme le furfuraldéhyde (ou furfural), le benzaldéhyde, en plus de 15 l'acroléine. Ces composés sont très gênants, même à des teneurs extrêmement faibles, car ils rendent impossible la fabrication de polymères de hautes masses moléculaires, recherchés dans de nombreuses applications.

La présente invention concerne donc un procédé de 20 purification de l'acide acrylique, et plus particulièrement une étape de ce procédé dans laquelle on élimine les impuretés carbonylées présentes dans le flux général (aldéhydes et cétones), par addition d'un composé de type hydrazine pendant une étape de distillation, le composé de 25 type hydrazine formant avec ces impuretés des composés lourds, qui sont purgés en pied de colonne de distillation.

Les procédés classiques de purification de l'acide acrylique mettent en jeu des étapes de distillation successives visant à éliminer les impuretés légères (eau, 30 acroléine, acide acétique, ...) et les impuretés lourdes (acide maléique, acide acryloxypropionique, ...), qui sont formées pendant les étapes de réaction ou de purification.

Au cours de ces étapes de purification par distillation, il arrive fréquemment que des polymères soient 35 formés, sous l'effet thermique, et ceci même dans des conditions opératoires visant, par exemple en conduisant les distillations sous pression réduite, à réduire la

température des flux riches en monomères polymérisables. Dans le cas de l'acide acrylique, le polymère étant insoluble dans le monomère, il précipite dans le milieu et occasionne des dépôts sur certaines parties de 5 l'installation, comme les échangeurs.

La formation de ces dépôts solides est particulièrement gênante, car ceux-ci constituent une couche isolante réduisant l'échange thermique, qui a pour conséquence de provoquer l'augmentation de la chauffe pour 10 maintenir une température constante dans le bouilleur, ce qui entraîne l'aggravation du phénomène de polymérisation. On est alors contraint d'arrêter rapidement la distillation pour opérer une nettoyage difficile et coûteux de l'installation.

Il est bien connu que la distillation de monomères acryliques, qui polymérisent facilement sous l'action de radicaux formés par exemple par effet thermique, nécessite de mettre en œuvre des inhibiteurs de polymérisation, particulièrement pendant les étapes de distillation. Les 20 composés typiquement utilisés dans ce but sont, par exemple, les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone ou l'éther méthylique de l'hydroquinone ; la phénothiazine et ses dérivés ; les dérivés de la famille des thiocarbamates ; les composés à groupement nitroso ; les quinones ; ou encore les 25 amines aromatiques.

Malgré l'utilisation de ces inhibiteurs de polymérisation, des polymères peuvent s'accumuler graduellement, plus ou moins rapidement selon l'étape de purification et les conditions opératoires des équipements 30 traversés par le flux riche en monomère, sous la forme de dépôts gênants.

Ces problèmes apparaissent de manière particulièrement sensible lors d'une étape de purification ultime de l'acide acrylique.

Dans l'objectif d'obtenir une qualité d'acide acrylique de très haute pureté, l'élimination de toutes ces impuretés, jusqu'à des teneurs extrêmement faibles, n'est pas économiquement réalisable par une simple séparation par distillation. En particulier, en raison de leur volatilité proche de celle de l'acide acrylique, les impuretés carbonylées précitées ne peuvent être éliminées efficacement, jusqu'aux teneurs extrêmement faibles qui sont visées, par une seule opération de distillation.

10 Pour éliminer les impuretés aldéhydiques, le brevet américain US-A-3 725 208 décrit un traitement chimique consistant à ajouter des amines dans le mélange impur, puis à distiller le mélange obtenu. La famille des amines est particulièrement adaptée pour atteindre cet objectif, car ces composés présentent la particularité de former, avec les aldéhydes, des composés lourds, facilement séparables de l'acide acrylique en pied de colonne de distillation. Parmi les réactifs qui présentent la meilleure efficacité, sont décrits, en particulier, ceux qui 20 font partie de la famille des hydrazines, comme la glycine (brevet japonais n° J 7 500 014) ou l'hydrazine elle-même ou ses dérivés (brevet américain US-A-3 725 208 et brevet japonais J 7 430 312) ou encore l'aminoguanidine (brevet européen EP-B-270 999) ou leurs sels.

25 Les traitements chimiques qui sont décrits présentent tous l'inconvénient de générer de l'eau lors de la réaction de l'aldéhyde avec le réactif aminé. La présence de cette impureté dans l'acide acrylique est également dommageable vis-à-vis de la réactivité du monomère 30 dans ses applications les plus techniques. Pour cette raison, il peut être particulièrement intéressant de réaliser ce traitement chimique pendant une étape de distillation visant à éliminer l'eau et les composés légers en tête, avant l'étape de distillation de l'acide acrylique 35 destinée à séparer les composés lourds, comme il est décrit dans le brevet japonais J 7 495 920.

Un deuxième inconvénient majeur des traitements chimiques d'élimination des aldéhydes par les amines est qu'ils entraînent une réduction significative de la stabilisation du milieu. La fonction amine de ces composés leur confère la propriété de réagir non seulement avec les aldéhydes, mais aussi avec l'acide acrylique lui-même, pour former des sels par réaction sur la partie carboxylique de la molécule, ou des composés d'addition de Michael par réaction de l'amine sur la double liaison acrylique.

Les produits de réaction des amines sur l'acide acrylique entraînent une sensibilité exacerbée du milieu réactionnel vis-à-vis de la polymérisation. Malgré l'utilisation d'inhibiteurs classiquement mis en oeuvre pour la distillation de ce monomère, lorsque ce traitement est réalisé de manière spécifique dans cette distillation, en vue d'éliminer en pied les composés d'addition lourds des aldéhydes avec l'amine, on observe des dépôts de polymères, particulièrement au niveau de la paroi chaude du bouilleur.

La formation de ces dépôts solides entraîne rapidement des problèmes de bouchages de tuyauteries ou de modification des échanges thermiques décrits plus haut, qui nécessitent un arrêt de l'installation pour nettoyage.

Pour réduire ces effets néfastes, la demande de brevet européen EP-A1-0 648 732 revendique l'utilisation d'un acide sulfonique organique au cours du traitement d'élimination des aldéhydes par une amine du type hydrazine ou aminoguanidine. Cette amélioration présente plusieurs inconvénients majeurs. En premier lieu, les acides sulfoniques décrits sont corrosifs et nécessitent d'utiliser des matériaux coûteux pour les parties de l'installation en contact avec ceux-ci. Par ailleurs, les quantités d'additifs mises en jeu sont importantes, puisqu'ils doivent être utilisés en rapport molaire excédentaire vis-à-vis du composé aminé, ce qui rend le traitement coûteux.

Dans le même objectif d'éviter les dépôts de polymères dans cette étape du procédé de purification de l'acide acrylique, la demande de brevet britannique GB-A-2 285 046 décrit une amélioration consistant à réaliser 5 le traitement d'élimination des impuretés par les hydrazines, lors d'une distillation, en ajoutant un composé dithiocarbamate de cuivre. Les composés de cette famille des thiocarbamates métalliques sont bien connus en tant qu'inhibiteurs de polymérisation de l'acide acrylique et des 10 autres monomères acryliques et méthacryliques. Malheureusement, ils présentent l'inconvénient d'entraîner, dans les sous-produits lourds non distillables de l'atelier, des résidus métalliques qui les rendent difficiles à éliminer. Ceux-ci peuvent en effet provoquer l'encrassement 15 des fours d'incinération, nécessitant un coût d'élimination élevé.

De manière générale, l'addition d'inhibiteurs de polymérisation ne suffit pas à éliminer totalement la formation de polymères et matières solides pendant le 20 traitement chimique d'élimination des impuretés carbonylées de l'acide acrylique.

La Société déposante a eu l'idée nouvelle de réduire les inconvénients dus aux dépôts de solides pendant les étapes de purification de l'acide acrylique, et en 25 particulier pendant cette étape critique de distillation en présence de dérivés d'hydrazines, en empêchant leur accrochage aux parois sensibles de l'outil de distillation, grâce à l'utilisation d'agents de surface, encore appelés surfactants. Ces produits ont la particularité commune de 30 présenter dans leur structure une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Cette structure leur confrère des propriétés, principalement mise à profit dans les milieux aqueux. Citons par exemple la détergence, dans laquelle la molécule est utilisée pour faciliter l'élimination de 35 souillures et salissures dans l'eau, la dispersion, pour augmenter la stabilité de la suspension de petites particules solides au sein d'un liquide aqueux, la propriété

d'émulsionnant, lorsque l'agent de surface facilite la dispersion, sous forme de fines gouttelettes, d'un liquide hydrophobe dans l'eau ou au contraire d'eau dans un liquide hydrophobe, la propriété de moussants ou au contraire --5 d'antimousses lorsque le composé provoque ou empêche la formation de mousse, ou encore la solubilisation, lorsque le produit est utilisé pour augmenter la solubilité apparente dans l'eau des corps peu solubles.

Un grand nombre de produits présentant une 10 propriété de ce type sont connus. Ils sont communément classifiés, selon leur structure, en agents de surface anioniques, cationiques, amphotères et non-ioniques.

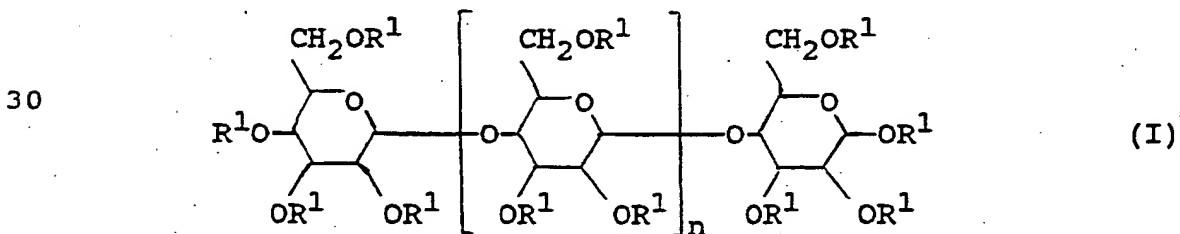
De manière surprenante, la Société déposante a maintenant découvert que l'addition de très faibles 15 quantités de composés de la classe des agents de surface non-ioniques, et plus particulièrement à l'intérieur de cette classe de la famille des éthers de polysaccharides, seuls ou en combinaison, en présence d'inhibiteurs de polymérisation, réduit significativement la quantité de 20 dépôts de polymères, particulièrement dans les bouilleurs des colonnes de distillation de l'acide acrylique, et principalement dans les échangeurs situés en pied ou à l'alimentation de colonne, lors d'une étape de distillation de l'acide acrylique réalisée dans un milieu essentiellement 25 anhydre. Cette amélioration est particulièrement mise à profit lorsque la distillation de l'acide acrylique est réalisée en présence de composés du type hydrazine, en vue d'en éliminer les impuretés aldéhydiques. Ainsi, conformément au procédé de la présente invention, on 30 augmente significativement la durée de distillation en réduisant fortement les encrassements causés par les dépôts. En outre, lorsque l'invention est mise en oeuvre dans le cadre d'un procédé de purification utilisant un composé aminé visant à éliminer les impuretés aldéhydiques de 35 l'acide acrylique, les faibles dépôts, qui sont accumulés au bout d'un temps beaucoup plus long que dans les conditions connues dans l'art antérieur, sont beaucoup plus facilement

éliminables que ceux de cet art antérieur, puisqu'un simple lavage à l'eau permet de nettoyer efficacement les équipements encrassés.

La présente invention a donc pour objet un procédé
5 de purification de l'acide acrylique visant à éliminer les impuretés du type polymère dans les endroits des colonnes à distiller où elles ont tendance à s'accumuler, et plus particulièrement un procédé visant à éliminer les impuretés polymériques qui sont formées pendant une étape
10 d'élimination des impuretés aldéhydiques de l'acide acrylique, étape suivant laquelle on conduit une distillation du milieu contenant l'acide acrylique à purifier en ajoutant dans ledit milieu au moins un composé aminé de type hydrazine et en purgeant, en pied de colonne
15 de distillation, des composés lourds formés par ledit ou lesdits composés aminés de type hydrazine avec lesdites impuretés, caractérisé par le fait qu'on conduit la distillation de l'acide acrylique à purifier également en présence d'au moins un composé de la classe des agents de surface non-ioniques et d'au moins un inhibiteur de polymérisation.

Les agents de surface non-ioniques utiles conformément à la présente sont notamment :

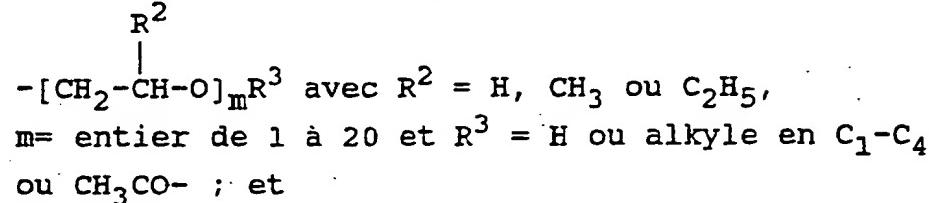
- 25 • les composés de la famille des éthers et acétates de polysaccharides, de préférence les éthers, et en particulier ceux qui sont dérivés de la cellulose ou de l'amidon tels que ceux représentés par la formule (I) :



dans laquelle :

- les R^1 représentent indépendamment H ; un groupement alkyle en C_1-C_4 ; CH_3CO- ;

5

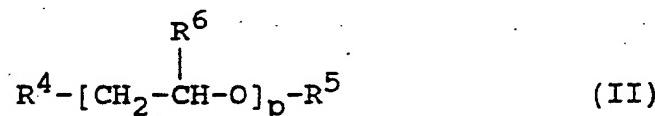


10

- n est un entier supérieur à 1, représentant le nombre de maillons d'une chaîne polymérique ;

- les dérivés d'éthylène et de propylène glycols ou de leurs éthers, représentés par la formule (II) :

15



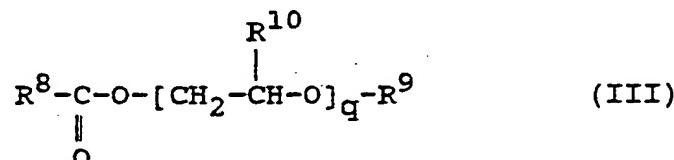
dans laquelle :

20

- R^4 et R^5 représentent chacun indépendamment $HO-$ ou R^7O- ou $R^7-C_6H_4O-$ avec R^7 représentant un groupement alkyle en C_1-C_{20} ;
- R^6 représente H ou CH_3 ; et
- p est un entier de 3 à 20 ;

- les dérivés d'esters de glycols, représentés par la formule (III) :

25

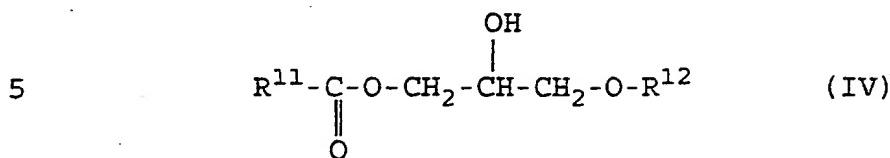


dans laquelle :

30

- R^8 représente un groupement alkyle en C_8-C_{20} ;
- R^9 représente H ou un groupement alkyle en C_8-C_{20} ;
- R^{10} représente H ou CH_3 ;
- q est un entier de 1 à 20 ;

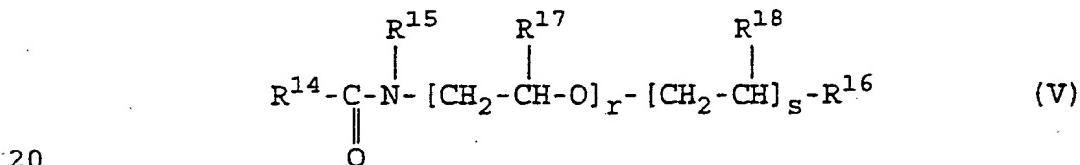
- les dérivés d'esters de glycérol, représentés par la formule (IV) :



dans laquelle :

- 10
- R^{11} représente un groupement alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$; et
 - R^{12} représente H ou $\text{R}^{13}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}-$, R^{13} représentant un
groupement alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$;

- 15
- les dérivés d'amides carboxyliques, représentés par la formule (V) :



dans laquelle :

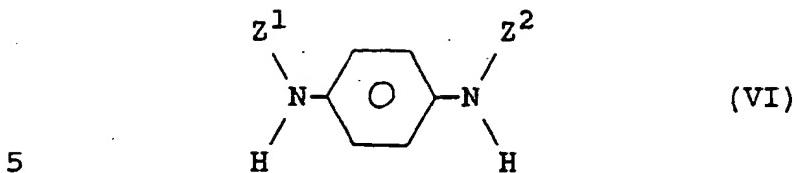
- 25
- R^{14} représente un groupement alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$;
 - R^{15} représente H ou $-[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}]_y-\text{H}$ avec R^{19}
représentant H ou CH_3 et y étant un entier de 1 à 5 ;
 - 30
 - R^{16} représente H ou $-\text{N}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{R}^{21}$ où R^{20} représente H
ou $-[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}]_z-\text{H}$, avec R^{22} représentant H ou CH_3
et z est un entier de 1 à 5, et R^{21} est un alkyle
en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$;
 - R^{17} et R^{18} représentant chacun indépendamment H ou CH_3 ;
 - r valant 0 ou étant un entier de 1 à 20 ; et
 - 40
 - s valant 0 ou 1.

On utilise de préférence les composés de formule (I) seuls ou en mélange avec les agents de surface décrits des formules (II) à (V) ci-dessus.

Le ou les composés agents de surface non-ioniques peuvent être envoyés dans le flux contenant l'acide acrylique à purifier seuls (lorsqu'il s'agit de produits liquides) ou en solution ou suspension dans un solvant. De manière préférentielle, lorsqu'il s'agit de composés solides, ceux-ci sont d'abord mis en solution ou en suspension dans un solvant, comme, par exemple, l'acide acrylique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide maléique, l'anhydride maléique et l'eau. De manière encore plus avantageuse, les composés agents de surface non-ioniques solides sont ajoutés en solution dans un milieu contenant de l'acide acrylique, comme la solution riche en inhibiteurs de polymérisation qui est utilisée pour injecter ces derniers en tête ou dans l'alimentation des colonnes de distillation.

Généralement, on ajoute le ou les composés agents de surface non-ioniques à raison de 10 - 10 000 ppm, de préférence 10 - 1000 ppm par rapport au milieu contenant l'acide acrylique à purifier.

On ajoute également au milieu contenant l'acide acrylique à purifier à raison notamment de 5 - 10 000 ppm, de préférence de 10 - 5 000 ppm, par rapport au milieu contenant l'acide acrylique à purifier, au moins un inhibiteur de polymérisation, choisi notamment parmi les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone et ses dérivés, tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone ; la phénothiazine et ses dérivés, tels que le bleu de méthylène ; les thiocarbamates métalliques, tels que le dibutyldithiocarbamate de cuivre ; les composés à groupements nitroso, tels que la N-nitroso phényle hydroxylamine ; les quinones telles que la benzoquinone ; les dérivés de paraphénylènediamine, représentés par la formule générale (VI) :



dans laquelle z^1 et z^2 représentent chacun indépendamment un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle.

Dans le cadre d'un procédé mettant en jeu un composé aminé de type hydrazine, visant à éliminer les 10 impuretés aldéhydiques présentes dans l'acide acrylique, on choisit le composé aminé de type hydrazine parmi l'hydrazine ; l'hydrate d'hydrazine ; les alkylhydrazines telles que la cyclohexylhydrazine, l'hexadécylhydrazine ; la phénylhydrazine ; la 2-naphtylhydrazine ; la 15 tolylhydrazine ; la p-nitrophénylhydrazine ; la 2,4-dinitrophénylhydrazine ; la glycine ; la guanidine ; l'aminoguanidine ; et leurs sels. Le ou les composés aminés de type hydrazine sont généralement ajoutés à raison de 10 - 10 000 ppm, de préférence de 100 - 5 000 ppm, par rapport au 20 milieu contenant l'acide acrylique à purifier.

Il s'est par ailleurs avéré que, conformément à la présente invention, on peut avantageusement ajouter le ou les composés aminés de type hydrazine dans une quantité telle que le rapport molaire composé(s) de 25 type hydrazine/somme des aldéhydes présents dans l'alimentation soit de 0,5/1 - 10/1, en particulier de 1/1 - 5/1.

Le procédé selon la présente invention peut être conduit en mode discontinu, ou encore en mode continu, par 30 exemple dans le flux d'acide acrylique à purifier alimentant la colonne de distillation du monomère.

De façon encore plus avantageuse, on peut réaliser le traitement, qui génère de l'eau lors de la réaction des composés de type hydrazine avec les impuretés carbonylées, 35 dans le flux alimentant une colonne permettant d'éliminer les impuretés légères et l'eau en tête, le flux de pied de cette colonne d'étage étant ensuite envoyé en alimentation

de l'ultime colonne réalisant la distillation de l'acide acrylique pur en tête et l'élimination des composés lourds en pied (composés de réaction des impuretés aldéhydiques avec les composants de type hydrazine, inhibiteurs, agents 5 de surface non-ioniques, ...). C'est ainsi que l'on peut conduire la distillation en deux étapes successives :

- la première étape, dans une première colonne de d'étage (C1), alimentée par le flux d'acide acrylique à purifier et recevant le ou les composés aminés de 10 type hydrazine, pour éliminer, en tête, les impuretés légères et l'eau générée lors de la réaction du ou des composés de type hydrazine avec les impuretés aldéhydiques ; et
 - la seconde étape, dans une seconde colonne de distillation (C2), alimentée par le flux de pied de ladite colonne d'étage, pour réaliser, en tête, la distillation de l'acide acrylique pur, et, en pied, l'élimination des composés lourds, consistant notamment en les produits de réaction des impuretés aldéhydiques 20 avec les composés de type hydrazine, le ou les inhibiteurs de polymérisation et le ou les agents de surface non-ioniques,
- le ou les inhibiteurs de polymérisation étant ajoutés en tête de la colonne (C1) et en tête de la colonne (C2), et 25 éventuellement dans l'alimentation de ces deux colonnes, le ou les composés agents de surface non-ioniques étant ajoutés seuls ou mélangés dans l'alimentation de la colonne (C1) et/ou en tête des colonnes (C1) et (C2), auquel cas ils peuvent être injectés par exemple dans une solution 30 à base de solvant ou d'acide acrylique contenant les inhibiteurs, qui est utilisée pour envoyer ces inhibiteurs en tête desdites colonnes.

La présente invention va maintenant être décrite à l'aide des Exemples et Exemples comparatifs suivants.

EXEMPLES

Dans les exemples suivants, les pourcentages sont exprimés en poids rapportés à la masse d'acide acrylique à purifier, et les abréviations suivantes sont utilisées :

5 Inhibiteurs :

- PTZ : phénothiazine
- HQ : hydroquinone
- CB : di-n-butyldithiocarbamate de cuivre
- DSB-PPDA : N,N'-di-sec.butyl paraphénylènediamine

10 Agents de surface :

- NP10 : nonylphénol polyéthoxylé (10 éthoxy) - produit commercialisé sous la dénomination "Tergipol NP10" (agent de surface non-ionique)
- 15 • Rewopal MT65 : polyglycoléther à base de coprah - dénomination commerciale d'un agent de surface non-ionique
- DBSS : dodécylbenzène sulfonate de sodium (agent de surface anionique)
- 20 • DMDNO : N,N-diméthyldodécylamine, N-oxyde (détergent cationique)
- HPC KLUCEL H : hydroxypropylcellulose - dénomination commerciale d'un agent de surface non-ionique
- 25 • MHPG xxxxx : composés de la famille des méthyl-hydroxypropylcelluloses, caractérisés par la viscosité de leur solution à 2% dans l'eau à 20°C, qui est indiquée par l'extension "xxxxx" (agents de surface non-ioniques)
- 30 • MHEC xxxxx : composés de la famille des méthyl-hydroxyéthylcelluloses, caractérisés par la viscosité de leur solution à 2% dans l'eau à 20°C, qui est indiquée par l'extension "xxxxx" (agents de surface non-ioniques).

Mode opératoire général des exemples 1 et 2 (références), 3 et 4 (comparatifs) et 5 à 13 (de l'invention) :

On utilise un équipement de distillation en verre, fonctionnant en mode continu, qui comprend :

- 5 • une colonne à distiller C1, fonctionnant sous une pression réduite de $1,07 \times 10^4$ Pa (80 mm Hg), comprenant des plateaux perforés représentant une efficacité de 6 plateaux théoriques, équipée :
- 10 - en pied, d'un bouilleur à recirculation forcée à travers une pompe, chauffé par circulation d'huile thermostatée dans la double enveloppe, comprenant une injection d'air ;
- 15 - en tête, d'un condenseur, d'un pot de reflux, d'une pompe et d'un système de mesure permettant de renvoyer une partie du distillat en reflux en tête de colonne ;
- 20 - d'une pompe envoyant une solution d'inhibiteur(s) dissous dans l'acide acrylique dans le circuit de reflux de la colonne ; et
- 25 - d'une alimentation située aux 2/3 de la colonne, préalablement préchauffée par un échangeur à double enveloppe, chauffé à l'huile, et qui reçoit avant l'échangeur un débit connu d'hydrate d'hydrazine ;
- 30 • une colonne à distiller C2, de type Vigreux, fonctionnant sous une pression réduite de $1,07 \times 10^4$ Pa (80 mm Hg), et présentant une efficacité de 6 plateaux théoriques, équipée :
- en pied, d'un bouilleur à recirculation forcée à travers une pompe, chauffé par circulation d'huile thermostatée dans la double enveloppe, comprenant une injection d'air ;

- en tête, d'un condenseur, d'un pot de reflux, d'une pompe et d'un système de mesure permettant de renvoyer une partie du distillat en reflux en tête de colonne ;
- 5 - d'une pompe envoyant une solution d'inhibiteur(s) dissous dans l'acide acrylique dans le circuit de reflux de la colonne ; et
- d'une alimentation située dans le bouilleur de la colonne.

10 La solution d'inhibiteur(s) dissous dans l'acide acrylique, envoyée en tête de colonne C1 contient également, excepté pour les exemples 1 et 2 de référence, les agents de surface.

Dans la colonne C1, on distille 5% du flux 15 alimentant cette colonne. Dans la colonne C2, 90% du flux d'alimentation sont distillés en tête. Les températures sont de 83°C en pied de colonne C1 et de 86°C en pied de colonne C2. Les deux colonnes fonctionnent en série, le flux de pied de colonne C1 étant envoyé en continu en pied 20 de la colonne C2.

Le flux d'alimentation de la colonne C1 est constitué d'acide acrylique contenant des impuretés aldéhydiques à hauteur de 150-200 ppm d'acroléine, 190-250 ppm de furfural et 50-100 ppm de benzaldéhyde, par 25 rapport à ce flux.

La durée des essais est de 12 heures, au terme de laquelle on vide l'équipement de son flux liquide, on remplit le bouilleur situé au pied de la colonne C1 par de l'eau distillée, on fait circuler cette eau à température 30 ambiante, pendant 1 heure, à l'aide de la pompe assurant la recirculation dans le bouilleur pendant l'essai. On s'assure qu'après ce lavage, il ne subsiste aucun résidu solide sur la surface du bouilleur. L'eau de lavage est récupérée dans un ballon et on l'évapore à sec. Le résidu 35 obtenu après évaporation complète est pesé. Il permet de quantifier l'importance du phénomène d'enrassement selon les conditions opératoires des différents essais.

Exemples 1 et 2 (de référence) :

Ces exemples décrivent des distillations effectuées avec traitement d'élimination des aldéhydes par l'hydrate d'hydrazine, en présence d'inhibiteurs 5 "classiques", sans ajout d'agents de surface.

Exemples 3 à 14 :

Ces exemples décrivent des distillations effectuées dans des conditions identiques à celles des exemples 1 et 2 de référence, excepté le fait qu'on ajoute, 10 dans la solution d'inhibiteurs dans l'acide acrylique envoyée en tête de colonne C1, un ou plusieurs agent(s) de surface.

Exemples 3 et 4 :

Les agents de surface utilisés appartiennent 15 respectivement au groupe des agents de surface anioniques et cationiques. L'enrassement du bouilleur de colonne C1 est supérieur ou comparable à celui des exemples de référence 1 et 2.

Exemples 5 à 14 :

20

Les agents de surface testés appartiennent au groupe des agents de surface non-ioniques. Les résultats d'enrassement au niveau du bouilleur de la colonne C1 sont sensiblement améliorés par rapport aux 25 exemples de référence et comparatifs 1 à 4.

Les agents de surface à base d'éther de cellulose (exemples 7 à 14) réduisent les encrassements de façon particulièrement nette.

TABLEAU 1

	Exemple	1 (de référence)	2 (de référence)	3 (comparatif)	4 (comparatif)	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Inhibiteurs (ppm)															
• envoyés en tête C1	PTZ HQ CB DSB-PPDA	800 800	800 800	400 400	800 15	800 800	400 400	800 800	800 800	800 800	800 800	
5 • envoyés en tête C2	PTZ HQ CB DSB-PPDA	800 800	800 800									
• dans l'alimentation C1	DSB-PPDA	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Agents de surface (envoyés en tête C1) (ppm)															
• NP 10															
• Rewopal MT65															
• DBSS															
• DMDNO															
10 • HPC KLUCEL H															
• MHPG 4000															
• MHPG 400															
• MHPG 20000															
• MHEC 8000															
15 Conditions de traitement :															
- hydrazine (ppm)															
Observations															
- résidu sec après le lavage à l'eau (g)															
Analyses tête C2 (ppm)															
- Acroléine	0,2		0,2		(1)	0,78	0,95	1,1	0,23	0,15	0,2	0,05	0,05	0,3	0,15
- Furfural	0,52			0,3											
20 - Benzaldéhyde	0,75			0,16											
				0,7											
25															

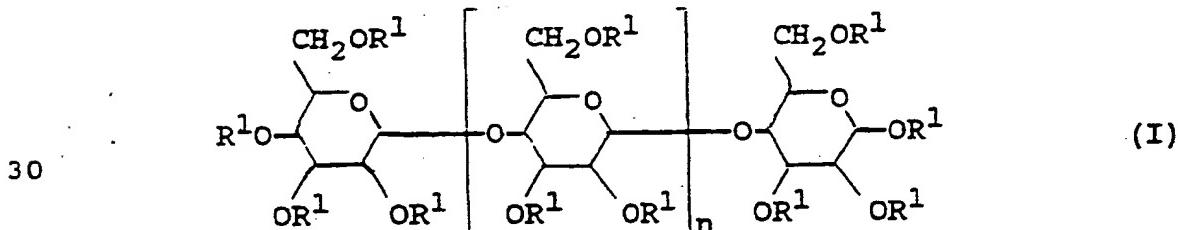
(1) : encrassement important après quelques heures de fonctionnement ; arrêt de l'essai par bouchage

REVENDICATIONS

1 - Procédé de purification de l'acide acrylique visant à éliminer les impuretés du type polymère dans les endroits des colonnes à distiller où elles ont tendance à s'accumuler, en particulier visant à éliminer les impuretés polymériques qui sont formées pendant une étape d'élimination des impuretés aldéhydiques de l'acide acrylique, étape suivant laquelle on conduit une distillation du milieu contenant l'acide acrylique à purifier en ajoutant dans ledit milieu au moins un composé aminé de type hydrazine et en purgeant, en pied de colonne de distillation, des composés lourds formés par ledit ou lesdits composés aminés de type hydrazine avec lesdites impuretés, caractérisé par le fait qu'on conduit la distillation de l'acide acrylique à purifier également en présence d'au moins un composé de la classe des agents de surface non-ioniques et d'au moins un inhibiteur de polymérisation.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on choisit les agents de surface non-ioniques parmi :

les composés de la famille des éthers et acétates de polysaccharides, de préférence les éthers, et en particulier ceux qui sont dérivés de la cellulose ou de l'amidon tels que ceux représentés par la formule (I) :



dans laquelle :

- les R¹ représentent indépendamment H ; un groupement alkyle en C₁-C₄ ; CH₃CO- ;

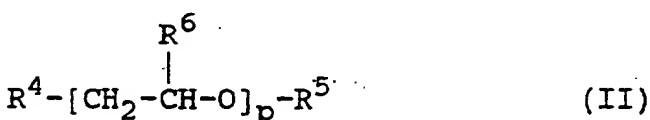
R^2

- $-[CH_2-CH-O]_m R^3$ avec $R^2 = H, CH_3$ ou C_2H_5 ,
 $m =$ entier de 1 à 20 et $R^3 = H$ ou alkyle en C_1-C_4
 ou CH_3CO- ; et

5

- n est un entier supérieur à 1, représentant le nombre de maillons d'une chaîne polymérique ;
- les dérivés d'éthylène et de propylène glycols ou de leurs éthers, représentés par la formule (II) :

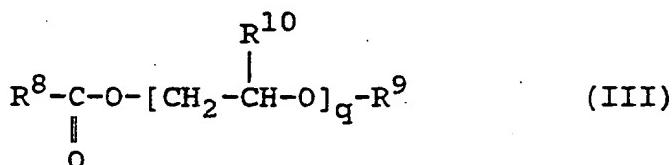
10



dans laquelle :

- R^4 et R^5 représentent chacun indépendamment $HO-$ ou R^7O- ou $R^7-C_6H_4O-$ avec R^7 représentant un groupement alkyle en C_1-C_{20} ;
- R^6 représente H ou CH_3 ; et
- p est un entier de 3 à 20 ;
- les dérivés d'esters de glycols, représentés par la formule (III) :

25

 R^{10}

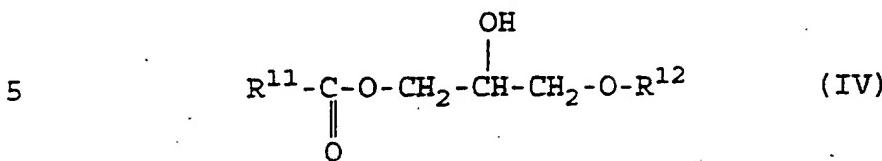
0

dans laquelle :

30

- R^8 représente un groupement alkyle en C_8-C_{20} ;
- R^9 représente H ou un groupement alkyle en C_8-C_{20} ;
- R^{10} représente H ou CH_3 ;
- q est un entier de 1 à 20 ;

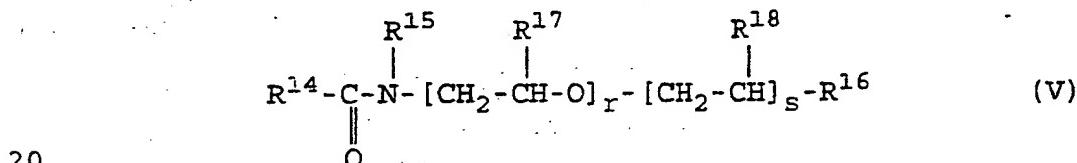
- les dérivés d'esters de glycérol, représentés par la formule (IV) :



dans laquelle :

- 10
- R^{11} représente un groupement alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$; et
 - R^{12} représente H ou $\text{R}^{13}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$, R^{13} représentant un groupement alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$;

- 15
- les dérivés d'amides carboxyliques, représentés par la formule (V) :



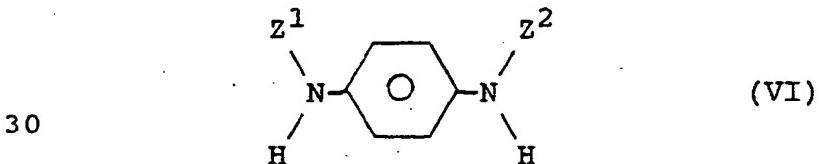
dans laquelle :

- 25
- R^{14} représente un groupement alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$;
 - R^{15} représente H ou $-[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}]_y-\text{H}$ avec R^{19} représentant H ou CH_3 et y étant un entier de 1 à 5 ;
 - 30
 - R^{16} représente H ou $-\underset{\text{O}}{\text{N}}-\text{C}-\text{R}^{21}$ où R^{20} représente H ou $-\underset{\text{O}}{\text{N}}-\text{C}-\text{R}^{21}$ où R^{20} représente H ou $-\text{[CH}_2-\text{CH}-\text{O}]_z-\text{H}$, avec R^{22} représentant H ou CH_3 et z est un entier de 1 à 5, et R^{21} est un alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$;
 - R^{17} et R^{18} représentant chacun indépendamment H ou CH_3 ;
 - r valant 0 ou étant un entier de 1 à 20 ; et
 - 40
 - s valant 0 ou 1.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on envoie le ou les agents de surface non-ioniques dans le flux contenant l'acide acrylique seuls ou en solution ou suspension dans un solvant, tel que l'acide acrylique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide maléique, l'anhydride maléique et l'eau, ou en solution dans un milieu contenant de l'acide acrylique, comme la solution riche en inhibiteurs de polymérisation qui est utilisée pour injecter ces derniers en tête ou dans l'alimentation des colonnes de distillation.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on ajoute le ou les agents de surface non-ioniques à raison de 10 - 10 000 ppm, de préférence 10 - 1000 ppm par rapport au milieu contenant l'acide acrylique à purifier.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on choisit les inhibiteurs de polymérisation parmi les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone et ses dérivés, tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone ; la phénothiazine et ses dérivés, tels que le bleu de méthylène ; les thiocarbamates métalliques, tels que le dibutyldithiocarbamate de cuivre ; les composés à groupements nitroso, tels que la N-nitroso phényle hydroxylamine ; les quinones telles que la benzoquinone ; les dérivés de paraphénylenediamine, représentés par la formule générale (VI) :



dans laquelle z^1 et z^2 représentent chacun indépendamment un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on ajoute le ou les inhibiteurs de polymérisation à raison de 5 - 10 000 ppm par rapport au milieu contenant l'acide acrylique à purifier.

5 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'on choisit le composé aminé de type hydrazine parmi l'hydrazine ; l'hydrate d'hydrazine ; les alkylhydrazines telles que la cyclohexylhydrazine, l'hexadécylyhydrazine ; la phénylhydrazine ; la 2-naphtylhydrazine ; la tolylhydrazine ; la p-nitrophénylhydrazine ; la 2,4-dinitrophénylhydrazine ; la glycine ; la guanidine ; l'aminoguanidine ; et leurs sels.

15 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on ajoute le ou les composés aminés de type hydrazine à raison de 10 - 10 000 ppm par rapport au milieu contenant l'acide acrylique à purifier.

20 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'on ajoute le ou les composés aminés de type hydrazine dans une quantité telle que le rapport molaire composé(s) de type hydrazine/somme des aldéhydes présents dans l'alimentation soit de 0,5/1 - 10/1, en particulier de 1/1 - 5/1.

25 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il est conduit en mode discontinu, ou encore en mode continu, par exemple dans le flux d'acide acrylique à purifier alimentant la colonne de distillation du monomère.

30 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'on conduit la distillation en deux étapes successives :

35 - la première étape, dans une première colonne de d'étage (C1), alimentée par le flux d'acide acrylique à purifier et recevant le ou les composés aminés de type hydrazine, pour éliminer, en tête, les impuretés légères et l'eau générée lors de la réaction du ou des composés de type hydrazine avec les impuretés aldéhydiques ; et

- la seconde étape, dans une seconde colonne de distillation (C2), alimentée par le flux de pied de ladite colonne d'étage (C1), pour réaliser, en tête, la distillation de l'acide acrylique pur, et, en pied, 5 l'élimination des composés lourds, consistant notamment en les produits de réaction des impuretés aldéhydiques avec les composés de type hydrazine, le ou les inhibiteurs de polymérisation et le ou les agents de surface non-ioniques,
- 10 le ou les inhibiteurs de polymérisation étant ajoutés en tête de la colonne (C1) et en tête de la colonne (C2), et éventuellement dans l'alimentation de ces deux colonnes, le ou les composés agents de surface non-ioniques étant ajoutés seuls ou mélangés dans l'alimentation de la 15 colonne (C1) et/ou en tête des colonnes (C1) et (C2), auquel cas ils peuvent être injectés par exemple dans une solution à base de solvant ou d'acide acrylique contenant les inhibiteurs, qui est utilisée pour envoyer ces inhibiteurs en tête desdites colonnes.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2753445

N° d'enregistrement
national

FA 533164

FR 9611269

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, Y	US 3 725 208 A (SHIRO MAEZAWA ET AL.) * revendication 1 * ---	1
Y	EP 0 085 898 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * revendication 1 * ---	1
Y	US 4 600 795 A (FRANK ET AL.) * revendication 1 * ---	1
Y	WO 96 07631 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) ABSTRACT -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		C07C C07B
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
EPO FORM 1503 03/82 (P04C10)	26 Mai 1997	Klag, M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		D : cité dans la demande
O : divulgation non écrite		L : cité pour d'autres raisons
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant